



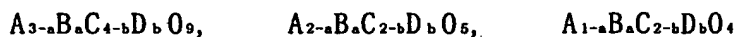
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 B01J 23/54, B01D 53/56</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/19060</p> <p>(43) 国際公開日 1999年4月22日 (22.04.99)</p>												
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04620</p> <p>(22) 国際出願日 1998年10月13日 (13.10.98)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平9/296405</td> <td>1997年10月14日 (14.10.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/98294</td> <td>1998年3月26日 (26.03.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/155165</td> <td>1998年5月20日 (20.05.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/173875</td> <td>1998年6月6日 (06.06.98)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 いすゞセラミックス研究所 (ISUZU CERAMICS RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.) [JP/JP] 〒252-0806 神奈川県藤沢市土棚8番地 Kanagawa, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 内藤 功 (NAITO, Isao) [JP/JP] 〒255-0004 神奈川県中郡大磯町東小磯1007 Kanagawa, (JP) 大角和生 (OOSUMI, Kazuo) [JP/JP] 〒251-0025 神奈川県藤沢市鶴沼石上1-9-14-1001 Kanagawa, (JP)</p>		特願平9/296405	1997年10月14日 (14.10.97)	JP	特願平10/98294	1998年3月26日 (26.03.98)	JP	特願平10/155165	1998年5月20日 (20.05.98)	JP	特願平10/173875	1998年6月6日 (06.06.98)	JP	<p>海野泰明 (UNNO, Yasuaki) [JP/JP] 〒251-0051 神奈川県藤沢市白旗4-12-61-208 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 山本俊夫 (YAMAMOTO, Toshio) 〒104-0032 東京都中央区八丁堀3丁目1番6号 泰ビル Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, US, 欧州特許 (DE, FR, GB).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平9/296405	1997年10月14日 (14.10.97)	JP												
特願平10/98294	1998年3月26日 (26.03.98)	JP												
特願平10/155165	1998年5月20日 (20.05.98)	JP												
特願平10/173875	1998年6月6日 (06.06.98)	JP												
<p>(54) Title: CATALYST FOR EXHAUST GAS PURIFICATION</p> <p>(54) 発明の名称 排ガス浄化用触媒</p> <div data-bbox="305 1325 1209 1606" data-label="Image"> </div> <p>(57) Abstract</p> <p>A catalyst for exhaust gas purification, which is used for purifying exhaust gases in an oxygen-excess atmosphere and is characterized by comprising a brownmillerite type composite oxide represented by any of the following general formulae as a catalyst for the direct decomposition/absorption of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) and, disposed near the catalyst for decomposition/absorption, a reduction catalyst comprising a noble metal: A<sub>3-2a</sub>B<sub>2</sub>C<sub>4-b</sub>D<sub>b</sub>O<sub>9</sub>, A<sub>2-2a</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2-b</sub>D<sub>b</sub>O<sub>5</sub>, A<sub>1-a</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2-b</sub>D<sub>b</sub>O<sub>4</sub> wherein A, B, C, and D are constituent elements; 0 ≤ a &lt; 1; and 0 ≤ b &lt; 2; constituent elements A and B each is at least one of Ba, Ca, Sr, Mg, and Ce; constituent elements C and D each is at least one of Y, Dy, Zn, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sn, Zr, and Nd; and the noble metal as the reduction catalyst is at least one of Au, Ag, Pt, Ir, Rh, Ru, and Pd.</p>														

(57)要約

本発明の排ガス浄化用触媒は酸素過剰雰囲気下での排ガス浄化用触媒として、次の一般式のいずれかで表されるブラウンミラライト型複合酸化物を窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )の直接分解・吸収用触媒に用い、分解・吸収用触媒の近傍に貴金属の還元触媒を配設したことを特徴とする。



但し、A, B, C, Dは構成元素、 $0 \leq a < 1$ ,  $0 \leq b < 2$

構成元素A, B: Ba, Ca, Sr, Mg, Ceの内の少なくとも1つ

構成元素C, D: Y, Dy, Zn, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sn, Zr, Ndの内の少なくとも1つ

還元触媒としての貴金属: Au, Ag, Pt, Ir, Rh, Ru, Pdの内の少なくとも1つ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シェラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルキナ・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサウ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MR モーリタニア	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	MX メキシコ	VN ヴィエトナム
CH スイス	IN インド	NE ニジェール	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	NZ ニュー・ジーズランド	
CU キューバ	KE ケニア	PL ポーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
CZ チェッコ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DE ドイツ	KR 韓国	RU ロシア	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SD スーダン	
EE エストニア	LC セントルシア	SE スウェーデン	

## 1

## 明 細 書

## 排ガス浄化用触媒

## 技術分野

本発明はリーンバーン内燃機関などの排ガス中の窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を除去する排ガス浄化用触媒、特に酸素過剰雰囲気下で高効率の排ガス浄化率を示し、かつ耐久性に優れた排ガス浄化用触媒に関するものである。

## 技術背景

従来、車両に搭載される機関の排ガスに含まれる窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を浄化するための排ガス浄化用触媒には、アルミナまたはゼオライトを用いた触媒や、アルミナまたはゼオライトからなるハニカム担体に貴金属を担持した3元触媒が用いられてきた。しかし、稀薄燃焼 (リーンバーン) を伴うディーゼル機関の排ガスに対しては効果が少い。そこで、多量の酸素が含まれる排ガスを浄化するために、ペロブスカイトの触媒が開発されたが、排ガスの窒素酸化物の還元率が低いという問題がある。

特開平5-317652号公報に開示される触媒は、ディーゼル機関の稀薄燃焼状態で、酸化窒素 ( $\text{NO}$ ) を貴金属塩により2酸化窒素 ( $\text{NO}_2$ ) に酸化させたうえ、アルカリ土類金属塩 [例えばバリウム ( $\text{Ba}$ ) , ストロンチウム ( $\text{Sr}$ ) , カルシウム ( $\text{Ca}$ ) , マグネシウム ( $\text{Mg}$ ) などの塩] に吸着させ、さらに還元して放出しているが、窒素酸化物除去率と耐久性の点で十分なものとはいえない。

## 発明の開示

本発明の課題は上述の問題に鑑み、酸素を多く含む排ガスに顕著な効果があり、かつ耐久性に優れた排ガス浄化用触媒を提供することにある。

本発明の他の課題は上述の問題に鑑み、触媒活性度が高く、組織が安定で耐久性に優れた、排ガス浄化装置を提供することにある。

### 発明の作用

本発明では窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を分解・吸収する触媒としてブラウンミラライト型の複合酸化物を用い、かつ貴金属塩などの還元触媒と共存させることにより、窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を吸収するアルカリ土類金属やアルカリ土類金属の酸化物または塩を用いた触媒、例えば典型的なアルカリ土類金属系の酸化窒素 ( $\text{NO}$ ) 吸収剤として酸化バリウム ( $\text{BaO}$ ) を用いたものと比べて、ブラウンミラライトは高い窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) 除去率を示す。特に、還元触媒としての貴金属 (塩) の添加量を調整することにより、触媒としての窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) の除去能力と耐久寿命を向上できる。

この理由は、酸化バリウム ( $\text{BaO}$ ) などのアルカリ土類金属またはアルカリ金属、希土類金属を用いた触媒は酸化窒素 ( $\text{NO}$ ) を吸収のみにより除去するのに対し、ブラウンミラライトは窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を分解、吸収、吸着し、除去する特性を有する。つまり、ブラウンミラライトはその構造的特徴である、高温下での構造の転化に由来する酸素欠陥などの構造の歪みに窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を吸着しやすいこと、構造中のイオンの価数が変化しやすいので、還元触媒を用いなくても窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) が窒素と酸素に分解される。ブラウンミラライトで吸着した窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を白金 ( $\text{Pt}$ ) などの還元触媒が還元するので窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) の除去率がさらに向上する。

ブラウンミラライト構造中にアルカリ土類金属を含有する場合は、ブラウンミラライトのもつ窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) の除去・分解特性に、アルカリ土類金属の窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を吸着する特性が加わり、窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) 除去率はさらに向上する。ブラウンミラライトの基本的な構造は、上述の一般式の中で構成元素 (サイト) A, C

の2成分でも成立するが、構成元素（サイト）B、Dの成分を選択することにより、同一重量の酸化バリウム（BaO）を使用して2倍以上の窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）除去率を発揮する。

また、本発明では一般式 $A_3B_4O_9$ 、 $A_2B_2O_5$ 、 $AB_2O_4$ で表されるブラウンミラライト型複合酸化物粒子の表面に、少なくとも2つの微細な貴金属の触媒粒子を分散し固着させる。ブラウンミラライト型複合酸化物は次の希土類元素、アルカリ土類元素または金属元素群Ce, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Ca, Sr, Ba, Ti, Zn, Y, Zr, In, Hfの内の少なくとも1つを含む。貴金属はRh, Ru, Au, Pd, Ir, Ptの内の少なくとも2つを含む。貴金属粒子の平均粒径は25nm以下である。ブラウンミラライト型複合酸化物粒子の表面に、2つ以上の還元触媒としての貴金属粒子を混合、分散、固着することにより、排ガス浄化用触媒としての活性温度域を広くする。貴金属粒子はそれ自体、酸化・還元触媒としての活性と耐酸化性を有するが、ブラウンミラライト型複合酸化物の構成元素との反応活性が低い。そこで、触媒としての貴金属粒子を、ブラウンミラライト型複合酸化物粒子の表面に分散させる。また、触媒としての貴金属を選択することにより、過酸化物や炭酸塩の生成を抑制するとともに、ブラウンミラライトの分解を抑制し、ブラウンミラライトを特定の構造 $A_3B_4O_9$ 、 $A_2B_2O_5$ に安定させ、長寿命を図る。

本発明による排ガス浄化用触媒は、高温で安定な窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）に対して、ブラウンミラライト型複合酸化物粒子が高い反応活性を発揮するような構造を維持するように、貴金属粒子が触媒として働き、相転移に必要な活性化エネルギーを低下させる。

上述の排ガス浄化用触媒では、貴金属が窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）と反応して除去するための還元触媒として作用するとともに、 $A_3B_4O_9$ 、 $A_2B_2O_5$ 相のブラウンミラライト型複合酸化物を安定化させるので、この結果高い酸化窒素除去率と耐久性を発揮する。

貴金属が $A_3B_4O_9$ 、 $A_2B_2O_5$ 相のブラウンミラライト型複合酸化物を

安定化させる理由としては、貴金属により酸化窒素が分解されること、硝酸基の生成が抑制されること、吸着酸素の消費が促進されること、 $A_3B_4O_9$ 、 $A_2B_2O_5$ 相への転移に要する活性化エネルギーが貴金属触媒により低下することなどが考えられる。

触媒活性度が向上する理由としては、 $A_3B_4O_9$ 、 $A_2B_2O_5$ 相のブラウンミラライト型複合酸化物を利用すること、比較的低温での熱処理により貴金属粒子が微細な状態に維持され、窒素酸化物( $NO_x$ )と反応しやすいことなどが考えられる。

#### 図面の簡単な説明

図1は本発明に係る排ガス浄化用触媒の組織を模式的に示す側面断面図である。

図2は同排ガス浄化用触媒の性能試験の結果を表す線図である。

図3は同排ガス浄化用触媒の耐久試験の結果を表す線図である。

図4は同排ガス浄化用触媒の耐久試験の結果を表す線図である。

図5は本発明の第2実施例に係る排ガス浄化用触媒の組織を模式的に示す側面断面図である。

図6は同排ガス浄化用触媒の性能試験の結果を表す線図である。

図7は本発明の第3実施例と比較例に係る排ガス浄化用触媒についての排ガス温度と窒素酸化物除去率の関係を表す線図である。

図8は同排ガス浄化用触媒における貴金属粒子の粒径と窒素酸化物除去率の関係を表す線図である。

図9は本発明の第4実施例に係る排ガス浄化用触媒の組織を模式的に示す側面断面図である。

図10は同排ガス浄化用触媒と比較例の連続運転による窒素酸化物除去特性をそれぞれ表す線図である。

図11は同排ガス浄化用触媒と比較例の断続運転による窒素酸化物除去特性をそれぞれ表す線図である。

図12は同排ガス浄化用触媒に使用される貴金属粒子の添加量と

窒素酸化物除去特性との関係を表す線図である。

図 1 3 は本発明による排ガス浄化用触媒が組み込まれる排ガス浄化装置の側面断面図である。

図 1 4 は同排ガス浄化装置の要部を拡大して示す側面断面図である。

## 発明を実施するための最良の形態

### 実施例 1

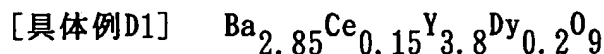
図 1 は本発明による排ガス浄化用触媒の組織を模式的に表す側面断面図である。本発明による排ガス浄化用触媒 1 2 はコージエライトのハニカム担体 1 6 の表面に、窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を分解・吸収するブラウンミラライト型構造の複合酸化物の粒子 1 3 と、窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を還元する触媒としての貴金属の粒子 1 5 とを分散させて担持させたものである。

本発明は窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を分解・吸収する触媒として、ブラウンミラライト型構造の複合酸化物の粒子 1 3 を用い、ブラウンミラライト型構造の複合酸化物の粒子 1 3 の表面に、還元触媒としての貴金属 (塩) の粒子 1 5 を付着結合し、特に、貴金属 (塩) の粒子 1 5 の添加量を調整することにより、排ガス浄化用触媒 1 2 としての窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) の除去能力と耐久寿命を向上できる。ブラウンミラライト型構造の複合酸化物の粒子 1 3 に、構成イオンとしてアルカリ土類金属を選択して添加することにより、窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) の直接分解反応と、窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) の吸収吸着反応とを同時に進行させる。これにより、本発明による排ガス浄化用触媒 1 2 は、吸収剤として単なるアルカリ土類金属、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物などを用いた排ガス浄化用触媒よりも、窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) の除去能力と耐久寿命を向上できる。

典型的なアルカリ土類金属系の窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) 吸収剤として

の酸化バリウム (BaO) よりも、ブラウンミラライト型構造の排ガス浄化用触媒が高い窒素酸化物除去率を示す理由は、次の理由による。酸化バリウム (BaO) などのアルカリ土類金属、アルカリ金属、希土類金属などを用いた排ガス浄化用触媒では、窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) を吸収のみで除去するのに対し、本発明のブラウンミラライト型構造の複合酸化物を用いた排ガス浄化用触媒 12 は、その構造的特徴である高温下でのブラウンミラライト型構造の転化に由来する。つまり、酸素欠陥時のブラウンミラライト型構造体の歪みにより窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) を吸着しやすい。ブラウンミラライト型構造中のイオンの価数が増減しやすいので、還元触媒を用いなくても窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) が窒素と酸素に分解されるなど、ブラウンミラライト型構造体が窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) の分解、除去特性を有する。

また、貴金属 (塩) の添加量を調整することにより、良好な貴金属の配置が得られ、触媒能力が向上する。貴金属塩の添加量が少量であると、全てのブラウンミラライト型構造体からの窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) の受取りが間に合わず、長期使用の内にブラウンミラライト型構造体の触媒の能力が劣化するのを抑制できない。逆に、貴金属塩の添加量が多量であると、貴金属粒子によりブラウンミラライト型構造体の有効表面積が狭められることから、窒素酸化物除去率が低下し、また長期使用の内にシンタリングないし凝固が生じ、触媒の能力が劣化しやすい。貴金属塩の添加量が多量であると、製品価格の上昇を招くという点でも好ましくない。



一般式  $\text{Ba}_{3-a}\text{Ce}_a\text{Y}_{4-b}\text{Dy}_b\text{O}_9$  ( $a=0.03\sim 1.5$ ,  $b=0.04\sim 2$ ) の組成が上のようになるように、原料粉末を秤量したうえ均一に混合し、所定温度で焼成を行って触媒粉末を得た。得られた触媒粉末に塩化パラジウム (PdCl<sub>2</sub>) の溶液とアルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 粉末を混合してスラリーをつくり、該スラリーをコージエライトのハニカム担体の表面に担持して排ガス浄化用触媒D1を得た。



[具体例D2]  $\text{Sr}_{2.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Nd}_{3.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_9$

また、一般式  $\text{Sr}_{3-a}\text{Ce}_a\text{Nd}_{4-b}\text{Zr}_b\text{O}_9$  ( $a=0.03\sim 1.5$ ,  $b=0.04\sim 2$ ) の組成が上のようになるように、原料粉末を秤量したうえ均一に混合し、所定温度で焼成を行って触媒粉末を得た。得られた触媒粉末に塩化パラジウム ( $\text{PdCl}_2$ ) 溶液とアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 粉末を混合してスラリーをつくり、該スラリーをコージエライトのハニカム担体の表面に担持して排ガス浄化用触媒D2を得た。

得られた排ガス浄化用触媒D1, D2の粒子4は、X線回折 (XRD) によりブラウンミラライト型構造をもつ複合酸化物であることを確認した。

#### [比較例R1]

比較例として、コージエライトのハニカム担体の表面にアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を用いて硝酸バリウム  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  と塩化パラジウム ( $\text{PdCl}_2$ ) の溶液をコーティングし、バリウム (Ba) とパラジウム (Pd) の各金属を担持した排ガス浄化用触媒R1を調製した。

リーンバーン内燃機関の使用条件を想定した表1に示すような2つの模擬ガスG1, G2を、触媒入口温度を  $200\sim 600^\circ\text{C}$ 、SV (空間速度) を  $100,000/\text{h}$  にして、2分間ずつ交互に本発明による各排ガス浄化用触媒D1, D2と反応させる性能試験を行なった。次いで、温度  $800^\circ\text{C}$  の模擬ガスG1, G2を本発明による排ガス浄化用触媒D1, D2と30時間反応させる耐久試験を行なった後に、上述の性能試験を繰り返し行なった。

表1 模擬ガス (バランスガスは窒素)

成分	NO	酸素	エタン	CO	水蒸気	2酸化炭素
G1	80ppm	0.5%	2000ppm	0.5%	10%	14.5%
G2	800ppm	5%	500ppm	0.1%	10%	13%

触媒入口温度:  $200\sim 600^\circ\text{C}$ , SV:  $100,000/\text{h}$

図2に示すように、上述の性能試験の結果から、本発明による排ガス浄化用触媒D1, D2は比較品R1と比べて高い酸化窒素 (NO) 除去

率を示し、特に初期の酸化窒素 (NO) 除去率は温度 350～550℃で50%を超えることが分った。図3は触媒入口温度が400℃の時の上述の耐久試験前後の酸化窒素 (NO) 除去率を示す。本発明による排ガス浄化用触媒D2は、耐久試験後にも耐久試験前と同様に高い酸化窒素 (NO) 除去率を示した。

実際の内燃機関の排ガスでの本発明による排ガス浄化用触媒D1, D2の窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) 除去能力をみるために、排気量1.6リットルのリーンバーン内燃機関を用いて排ガス浄化用触媒D1, D2の性能試験を行つた。ベンチ試験は内燃機関の理論空燃費と酸素過剰空燃費での運転を、2分間隔で交互に繰り返して行つた。図4に同試験の結果を示す。本発明による排ガス浄化用触媒D1, D2は比較品R1と比べて高い窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) 除去率を示すことが分る。

本発明による排ガス浄化用触媒D1, D2の他に、一般式  $A_{3-a}B_aC_{4-b}D_bO_9$ ,  $A_{2-a}B_aC_{2-b}D_bO_5$ ,  $A_{1-a}B_aC_{2-b}D_bO_4$  の構成元素A～Dに表2の元素を用い、還元触媒に表3の元素を用いた排ガス浄化用触媒 (試料) についても同様の試験を行つたところ、同様の良好な結果が得られた。

表2

構成元素A, B: バリウム (Ba), カルシウム (Ca), ストロンチウム (Sr), マグネシウム (Mg), セリウム (Ce)

構成元素C, D: イットリウム (Y), ジスプロシウム (Dy), 亜鉛 (Zn), チタン (Ti), マンガン (Mn), 鉄 (Fe), コバルト (Co), ニッケル (Ni), 銅 (Cu), 錫 (Sn), ジルコニウム (Zr), ネオジム (Nd)

表3

還元触媒: 白金 (Pt), パラジウム (Pd), イリジウム (Ir), ロジウム (Rh), ルテニウム (Ru), 金 (Au)

## 実施例2

図5は本発明による排ガス浄化用触媒の組織を模式的に表す側面

断面図である。本発明による排ガス浄化用触媒 12 は、コージエライトのハニカム担体 16 の表面に、厚さ数～数十  $\mu\text{m}$  程度のウオツシユコート層すなわち多孔質層 17 を結合したものであり、多孔質層 17 を窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を分解・吸収する粒子サイズが約 1～10  $\mu\text{m}$  のブラウンミラライト型構造の複合酸化物の粒子 13 と、表面に凹凸のあるアルミナなどの担体粒子 14 との混合物から形成し、ブラウンミラライト型構造の複合酸化物の粒子 13 と担体粒子 14 との各表面に、窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を還元する還元触媒として、粒子サイズが約 1  $\mu\text{m}$  以下の金 (Au), 白金 (Pt), イリジウム (Ir), ロジウム (Rh), パラジウム (Pd), ルテニウム (Ru) などの貴金属の粒子 15 を分散させて担持させたものである。微細な貴金属の粒子または貴金属塩の粒子 15 の量は、ブラウンミラライト複合酸化物の粒子 13 の 20～200 mol. %, 特にブラウンミラライト複合酸化物の粒子 13 の 25～200 mol. % に相当する量が好ましい。

#### [具体例 D3]

組成が  $\text{Ba}_{2.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Y}_{3.8}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_9$  となるように、原料粉末としてバリウム (Ba), セリウム (Ce), イットリウム (Y), ジスプロシウム (Dy) を秤量したうえ均一に混合し、所定の条件で焼成し、ブラウンミラライト型構造の複合酸化物の粉末を得た。得られたブラウンミラライト型構造の複合酸化物の粉末に対し、硝酸ロジウム溶液を加え、混合してスラリーを作製した。該スラリーを乾燥した後、所定の条件で熱処理して、本発明による排ガス浄化用触媒 D3 としての試料粉末を得た。本発明による排ガス浄化用触媒 D3 を X 線回折装置 (XRD) により分析した結果、本発明による排ガス浄化用触媒 D3 はブラウンミラライト型構造の複合酸化物であることを確認できた。

#### [比較例 R2]

一方、比較品として、硝酸ロジウム ( $\text{RhNO}_3$ )<sub>3</sub> 溶液を加えないブラ

## 10

ウンミラライト型構造の複合酸化物の試料粉末を用い、次の性能試験と耐久試験に用いた。

本発明による排ガス浄化用触媒D3と上述の比較品R2との各排ガス浄化性能を確認するために、本発明による排ガス浄化用触媒D3と上述の比較品R2とに、リーンバーン内燃機関の使用条件を想定した表1に示すような温度400～800℃の模擬ガスG1と模擬ガスG2とを2分間隔で交互に反応させた。また、本発明による排ガス浄化用触媒D3と比較品R2との各耐久性能を確認するために、本発明による排ガス浄化用触媒D3と比較品R2に、温度700℃の模擬ガスG1と模擬ガスG2とを2分間隔で交互に反応させるという耐久試験を100時間連続して行った。

模擬ガスG1と模擬ガスG2の温度を種々変えて行った場合の性能試験の結果から、本発明による排ガス浄化用触媒D3は比較品R2と比べて高い窒素酸化物除去率を示し、特に初期の窒素酸化物除去率はブラウンミラライト複合酸化物の担うところが大きく、貴金属の添加量が20mol.%以下でも温度350～550℃で50%を超えることが分った。

図6に空間速度(SV) 100,000/hで、温度400℃の模擬ガスG1と模擬ガスG2を2分ごとに交互に反応させる耐久試験を行った時の窒素酸化物除去率を示す。本発明による排ガス浄化用触媒D3の入口での模擬ガスの温度が400℃、還元触媒としての貴金属の添加量が20～200mol.%である時、窒素酸化物除去率は35～45%である。本発明による排ガス浄化用触媒D3は、耐久試験後にも耐久試験前と同様に高い窒素酸化物除去率を示した。

上述の実施例において、還元触媒としての貴金属に、ロジウム(Rh)の代りに、表4に示す貴金属触媒を用いて排ガス浄化用触媒を作成した。つまり、ブラウンミラライト型構造の複合酸化物の粉末に対し、各貴金属塩溶液を加えたうえ、混合してスラリーを作製した。該スラリーを乾燥した後、所定の条件で熱処理して、本発明

## 11

による排ガス浄化用触媒としての試料粉末を得た。この試料粉末を用いた排ガス浄化用触媒について、上述した性能試験と耐久試験を実施したところ、実施例1と同様に良好な結果を得た。

表4

貴金属触媒に用いた金属

金 (Au) , 白金 (Pt) , イリジウム (Ir) , ロジウム (Rh) ,  
パラジウム (Pd)

## 実施例3

組成が  $\text{Ba}_{3-a}\text{Sr}_a\text{Y}_{4-b}\text{Zr}_b\text{O}_9$  ( $a=0\sim 0.6$ ,  $b=0\sim 0.8$ ) で表されるブラウンミラライトを合成し、粉碎した。ブラウンミラライトと貴金属との混合割合がモル比で2:1~2になるように、ブラウンミラライト粉末を貴金属塩溶液に加え混合してスラリーを作った。貴金属にはロジウム (Rh) とルテニウム (Ru) と白金 (Pt) とをそれぞれ0~90 wt.%の範囲で混合したものを用いた。得られたスラリーを乾燥した後、温度500~1100℃で熱処理を行い、本発明の排ガス浄化用触媒を得た。

本発明の排ガス浄化用触媒を走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察した結果、本発明の排ガス浄化用触媒は粒子サイズがサブミクロン~数ミクロン ( $\mu\text{m}$ ) のブラウンミラライトの1次粒子の表面に、数nm~数十nmの貴金属粒子が分散し結合していることが判明した。また、本発明の排ガス浄化用触媒を構成するブラウンミラライト粒子と貴金属粒子の形状と粒径は、熱処理と活性化の条件により大きく変化することが判明した。

## [具体例A1]

具体的実施例として、組成が  $\text{Ba}_{2.97}\text{Sr}_{0.03}\text{Y}_{3.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_9$  で表されるブラウンミラライトに、上述の方法により貴金属の比率をロジウム (Rh) 50 wt.%とルテニウム (Ru) 25 wt.%と白金 (Pt) 25 wt.%とにして添加した排ガス浄化用触媒A1を作成した。

## 1 2

## [比較例R4～R6]

比較例（比較材料）として、組成が $\text{Ba}_{3-a}\text{Sr}_a\text{Y}_{4-b}\text{Zr}_b\text{O}_9$ （ $a=0\sim 0.6$ ,  $b=0\sim 0.8$ ）で表されるブラウンミラライトに、それぞれロジウム（Rh）、白金（Pt）の各貴金属を単独で添加した排ガス浄化用触媒R4、R5と、ブラウンミラライトに貴金属を添加しなかった排ガス浄化用触媒R6とを作成した。

本発明による排ガス浄化用触媒A1と比較例による排ガス浄化用触媒R4～R6とについて、酸化窒素400ppm、エタン500ppm、酸素10vol. %、窒素残部（バランスガス）からなる模擬ガスを用い、空間速度（SV）100,000/hの条件で、窒素酸化物を除去する試験を行ったところ、図7に示すような結果を得た。

図7から明かなように、本発明による排ガス浄化用触媒A1は比較例による排ガス浄化用触媒R4～R6に比べて、広い活性温度域で高い酸化窒素除去率を示すことが分った。

## [具体例B1]

また、上述した本発明の実施例において、組成が $\text{Ba}_{2.97}\text{Sr}_{0.03}\text{Y}_{3.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_9$ で表されるブラウンミラライトに、上述の方法で貴金属としてロジウム（Rh）とルテニウム（Ru）と白金（Pt）との混合割合を変えた排ガス浄化用触媒B1について、同様の窒素酸化物の除去試験を行ったところ、活性温度域に僅かな差異はあるものの、広い活性温度域で高い窒素酸化物除去率を示すことが分った。

## [具体例B2]

さらに、上述した本発明の実施例において、組成が $\text{Ba}_{2.97}\text{Sr}_{0.03}\text{Y}_{3.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_9$ で表されるブラウンミラライトに、上述の方法で貴金属として金（Au）とパラジウム（Pd）とイリジウム（Ir）とを添加した排ガス浄化用触媒B2について、同様の窒素酸化物の除去試験を行ったところ、活性温度域に差異はあるものの、広い活性温度域で高い窒素酸化物除去率を示すことが分った。

さらに、上述した本発明の実施例において、組成が $\text{Ba}_{2.97}\text{Sr}_{0.03}$

## 13

$\text{Y}_{3.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_9$  で表されるブラウンミラライトに、上述の方法で貴金属としてロジウム (Rh) 50 wt. % とルテニウム (Ru) 25 wt. % と白金 (Pt) 25 wt. % とを添加した排ガス浄化用触媒A1の、熱処理条件と活性化処理条件を変えて、貴金属粒子の粒径を変化させたものについて、酸化窒素400ppm、エタン500ppm、酸素10%、窒素(バランスガス)残部(約90 vol. %) からの模擬ガスを用い、空間速度 (SV) 100,000/h の条件で、窒素酸化物を除去する試験を行ったところ、図8に示すような結果を得た。図8から明かなように、本発明による排ガス浄化用触媒A1は、貴金属粒子の粒径が窒素酸化物除去率に大きな影響を及ぼすことが分った。

## 実施例4

図9に示すように、排ガス浄化用触媒32はバリウム (Ba), イットリウム (Y), ストロンチウム (Sr), カルシウム (Ca), チタン (Ti), セリウム (Ce), ジルコニウム (Zr), ゲルマニウム (Ge) の内の少なくとも2つを構成元素A, Bとする一般式 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ で表されるブラウンミラライト型複合酸化物粒子33からなる窒素酸化物吸収・分解触媒と、貴金属粒子34からなる微細な還元触媒とからなり、耐熱性のハニカム担体35の表面に同一層に配置したものである。貴金属粒子34はブラウンミラライト型複合酸化物粒子33の表面に分散、固着される。貴金属粒子34にはロジウム (Rh), ルテニウム (Ru), パラジウム (Pd), イリジウム (Ir), 白金 (Pt), 金 (Au) の内の少なくとも1つが選択される。貴金属粒子34の量はブラウンミラライト型複合酸化物粒子33に対し、モル比率で20~200 mol. %である。ハニカム担体35はコージェライト、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、炭化ケイ素 (SiC)、ニッケル系耐熱合金の内の1つが選択される。

## [具体例E1]

組成が一般式 $\text{Ba}_{2-a}\text{Sr}_a\text{Y}_{2-b}\text{Zr}_b\text{O}_5$  ( $a=0\sim0.6$ ,  $b=0\sim0.6$ ) で表されるブラウンミラライト型複合酸化物を合成したうえ粉碎し、ブラ

## 14

ウンミラライト型複合酸化物に対し、ロジウム (Rh) のモル比率が、0.005～500 mol.%となるように、ブラウンミラライト型複合酸化物粉末33を貴金属塩溶液と混合してスラリーを作成した。コージェライトからなるハニカム担体 [400 cpi (1平方インチ当たり400個のセルを有するもの), 4ミル] 35を上述のスラリーに浸漬して、ハニカム担体35に上述のスラリーを付着させ、余分なスラリーを拭き飛ばした後、温度70℃で乾燥した。次いで、ハニカム担体35を温度500～1100℃で1～4時間熱処理を行い、本発明による排ガス浄化用触媒E1を得た。ハニカム担体35の表面に固着した排ガス浄化用触媒E1は、サブ $\mu$ m～数 $\mu$ mのブラウンミラライト型複合酸化物の1次粒子33の表面に、数nm～数十nmの貴金属粒子34が分散していることが、走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察により判明した。

## [比較例R7]

比較例として、 $A_3B_4O_9$ 相のブラウンミラライト型複合酸化物に、ロジウム (Rh) を添加した排ガス浄化用触媒を、上述した具体例E1と同様の方法で作成し、排ガス浄化用触媒をハニカム担体に担持した。

## [窒素酸化物除去試験]

本発明と比較例の各排ガス浄化用触媒E1, R7について、窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) の除去試験を行った。除去試験には酸化窒素 (NO) 400 ppm とエタン 500 ppm と酸素 10 vol.% とバランスガス (N<sub>2</sub>) 約 90 vol.% (残部) とからなる疑似ガスを用いて、連続運転試験と断続運転試験を行った。連続運転試験では各排ガス浄化用触媒E1, R7へ温度 400℃の疑似ガスを空間速度 100,000/h で 200 時間連続して供給した。断続運転試験では各排ガス浄化用触媒E1, R7へ温度 400℃の疑似ガスを空間速度 100,000/h で 21 時間供給した後、疑似ガスの供給を 3 時間中断するという方法で各排ガス浄化用触媒



E1, R7の加熱と冷却を繰り返した。

図10は $\text{Ba}_{1.98}\text{Sr}_{0.02}\text{Y}_{1.9}\text{Zr}_{0.105}$ で表されるブラウンミラライト型複合酸化物にロジウム (Rh) を等モル添加した本発明による排ガス浄化用触媒E2と、 $\text{A}_3\text{B}_4\text{O}_9$ 相のブラウンミラライト型複合酸化物にロジウム (Rh) を添加した比較例の排ガス浄化用触媒R8の連続運転試験の結果をそれぞれ表す。

図11は $\text{Ba}_{1.98}\text{Sr}_{0.02}\text{Y}_{1.9}\text{Zr}_{0.105}$ で表されるブラウンミラライト型複合酸化物にロジウム (Rh) を等モル添加した本発明による排ガス浄化用触媒E2と、 $\text{A}_3\text{B}_4\text{O}_9$ 相のブラウンミラライト型複合酸化物にロジウム (Rh) を添加した比較例の排ガス浄化用触媒R8との断続運転試験の結果をそれぞれ表す。

図10から明らかなように、本発明による排ガス浄化用触媒E2は全運転時間を通じて、比較例の排ガス浄化用触媒R8よりも高い酸化窒素除去率を示すことが分る。また、図11から明らかなように、本発明による排ガス浄化用触媒E2は、比較例の排ガス浄化用触媒R8よりも、運転試験の中断後に、運転試験を再開した時の、酸化窒素の除去性能の回復も早いことが分る。

運転試験を中断すると、 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 相のブラウンミラライト型複合酸化物の温度が低くなり、その触媒活性度が低くなる。運転試験を再開すると、ブラウンミラライト型複合酸化物が加熱され、ブラウンミラライト型複合酸化物に吸収されていた酸化窒素 (NO) が短時間の内に分解、放出され、ブラウンミラライト型複合酸化物の触媒活性度が回復する。本発明による排ガス浄化用触媒E2では、 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 相のブラウンミラライト型複合酸化物を用いており、 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 相のブラウンミラライト型複合酸化物の触媒活性度が回復する時間は、比較例R8の $\text{A}_3\text{B}_4\text{O}_9$ 相のブラウンミラライト型複合酸化物のそれよりも短い。

本発明に係る排ガス浄化用触媒E1, E2における貴金属粒子34の添加量と、窒素酸化物除去効果との関係を確認するために、排ガス

浄化用触媒E1, E2の耐久試験を行った。耐久試験は上述の連続運転試験と同条件で、窒素酸化物除去試験を500時間行った後の酸化窒素除去特性を見るものである。図12から明らかなように、本発明による排ガス浄化用触媒E1, E2は貴金属粒子34の添加量により、酸化窒素(NO)の除去特性が大きく変化し、貴金属粒子34の添加量はブラウンミラライト型複合酸化物粒子33に対し、モル比率で20~200mol.%が適する。

排ガス浄化用触媒E1, E2の構成元素Aとしてストロンチウム(Sr)の代りにセリウム(Ce), カルシウム(Ca)をそれぞれ用い、構成元素Bとしてジルコニウム(Zr)の代りにチタン(Ti), ゲルマニウム(Ge)をそれぞれ用い、貴金属としてロジウム(Rh)の代りにルテニウム(Ru), パラジウム(Pd), イリジウム(Ir), 白金(Pt), 金(Au)をそれぞれ用いた排ガス浄化用触媒について、同様の試験を行ったところ、上述した実施例と同様に高い酸化窒素(NO)の除去特性を示した。

また、コージェライトからなるハニカム担体35の代りに、アルミナ、炭化ケイ素(SiC)、ニッケル系耐熱合金からなるハニカム担体35をそれぞれ用いた排ガス浄化用触媒について、同様の試験を行ったところ、上述したものと同様に高い酸化窒素(NO)の除去特性を示した。

以上説明した排ガス浄化用触媒は、例えば図13に示すような排ガス浄化装置30に組み込まれる。排ガス浄化装置30は容器20の内部に断熱材21を介して排ガス浄化フィルタ22を収容してなる。容器20の始端の入口管23はディーゼル機関の排気管に接続され、容器20の終端の出口管24は消音器(サイレンサ)に接続される。排ガス浄化フィルタ22の周面には再生時ヒータとして使用される電熱線25が巻装される。図14に示すように、排ガス浄化フィルタ22は、ニッケル系耐熱合金、または例えばコージェライト、アルミナ( $Al_2O_3$ )、炭化ケイ素(SiC)などの多孔質セラ

## 17

ミックスのハニカム担体35からなる。ハニカム担体35の内部にはハニカム担体35を貫通する多数の通路26が平行に配され、通路26の壁部に上述した排ガス浄化用触媒12, 32が担持される。

## 産業上の利用可能性

以上のように、本発明に係る排ガス浄化用触媒は窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )を分解・吸収する触媒としてブラウンミラライト型の複合酸化物を用い、かつ貴金属塩などの還元触媒と共存させることにより、窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )を吸収するアルカリ土類金属やアルカリ土類金属の酸化物または塩を用いた触媒、例えば典型的なアルカリ土類金属系の酸化窒素( $\text{NO}$ )吸収剤として酸化バリウム( $\text{BaO}$ )を用いたものと比べて、ブラウンミラライトは高い窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )除去率を示す。特に、還元触媒としての貴金属(塩)の添加量を調整することにより、触媒としての窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )の除去能力と耐久寿命を向上できる。

## 発明の効果

本発明はブラウンミラライト型複合酸化物で分解・吸収した窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )を、貴金属などの還元触媒により還元することにより、単なるアルカリ土類金属、アルカリ金属、希土類元素金属、またはこれらの塩や酸化物を用いた触媒よりも高い排ガス浄化率と耐久寿命を発揮する。

ブラウンミラライト型複合酸化物により窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )が分解・吸収され、吸収された窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )が、ロジウム( $\text{Rh}$ )などの貴金属により還元・分解される。特に、還元触媒としての貴金属粒子の添加量と貴金属粒子の分散状態とを調整することにより、高い排ガス浄化率と耐久寿命が得られる。

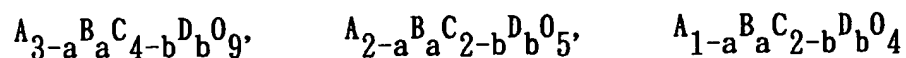
一般式 $\text{A}_3\text{B}_4\text{O}_9$ または $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ で表されるブラウンミラライト型複合酸化物粒子の表面に、少なくとも2つの微細な貴金属の触媒粒子を分

## 18

散、固着することにより、排ガス浄化用触媒として触媒活性温度ウィンドーを広げ、耐久性を高めることができる。

## 請求の範囲

1. 酸素過剰雰囲気下での排ガス浄化用触媒として、次の一般式のいずれかで表されるブラウンミラライト型複合酸化物を窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )の直接分解・吸収用触媒に用い、該分解・吸収用触媒の近傍に貴金属の還元触媒を配設したことを特徴とする排ガス浄化用触媒。



但し、A, B, C, Dは構成元素,  $0 \leq a < 1$ ,  $0 \leq b < 2$

2. 前記ブラウンミラライト型複合酸化物の構成元素A～Dはそれぞれ次の元素群の内の少くとも1つである、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

構成元素A, B : Ba, Ca, Sr, Mg, Ce

構成元素C, D : Y, Dy, Zn, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sn, Zr, Nd

3. 前記還元触媒としての貴金属は金(Au), 白金(Pt), イリジウム(Ir), ロジウム(Rh), ルテニウム(Ru), パラジウム(Pd)から選択された少くとも1つである、請求項2に記載の排ガス浄化用触媒。

4. 前記還元触媒としての貴金属は金(Au), 白金(Pt), イリジウム(Ir), ロジウム(Rh), ルテニウム(Ru), パラジウム(Pd)から選択された少くとも2つである、請求項2に記載の排ガス浄化用触媒。

5. ブラウンミラライト型複合酸化物粒子の表面に、微細な貴金属の粒子を分散して付着させた、請求項3, 4に記載の排ガス浄化用触媒。

6. ブラウンミラライト型複合酸化物粒子の表面に、該複合酸化物粒子の20～200mol.%に相当する微細な貴金属の粒子を分散して固着させた、請求項3, 4に記載の排ガス浄化用触媒。

7. 前記貴金属粒子の平均粒径は25nm以下である、請求項6,

7に記載の排ガス浄化用触媒。

8. 次の一般式のいずれかで表されるブラウンミラライト型複合酸化物粒子の表面に、少くとも2種の微細な貴金属粒子を分散して固着したことを特徴とする排ガス浄化用触媒。



但し、A、Bは構成元素

9. 前記ブラウンミラライト型複合酸化物は次のアルカリ土類元素、希土類元素、金属元素群の内の少くとも2つである、請求項8に記載の排ガス浄化用触媒。

アルカリ土類元素（構成元素A）：カルシウム（Ca），ストロンチウム（Sr），バリウム（Ba）

希土類元素（構成元素B）：セリウム（Ce），ネオジム（Nd），ユウロピウム（Eu），ガドリニウム（Gd），テルビウム（Tb），ジスプロジウム（Dy），ホルミウム（Ho），エルビウム（Er），イットリウム（Y）

金属元素（構成元素B）：チタン（Ti），亜鉛（Zn），ジルコニウム（Zr），インジウム（In），ハフニウム（Hf），ゲルマニウム（Ge）

10. 前記貴金属はロジウム（Rh），ルテニウム（Ru），金（Au），パラジウム（Pd），イリジウム（Ir），白金（Pt）の内の少くとも2つである、請求項8に記載の排ガス浄化用触媒。

11. 前記ブラウンミラライト型複合酸化物粒子の表面に、前記貴金属の微細な粒子を分散して固着させた、請求項8に記載の排ガス浄化装置。

12. ブラウンミラライト型複合酸化物粒子の表面に、該複合酸化物粒子の20～200mol.%に相当する微細な貴金属の粒子を分散して固着させた、請求項8に記載の排ガス浄化用触媒。

13. 前記貴金属粒子の平均粒径が25nm以下である、請求項8に記載の排ガス浄化用触媒。

## 21

14. 前記ブラウンミラライト型複合酸化物粒子と、貴金属からなる微細な還元触媒粒子とを、耐熱性の担体の表面に同一層に配置した、請求項8に記載の排ガス浄化用触媒。

15. 前記耐熱性の担体がコージェライト、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、炭化ケイ素 ( $\text{SiC}$ )、ニッケル系耐熱合金の内の少なくとも1種からなる、請求項14に記載の排ガス浄化用触媒。

図1

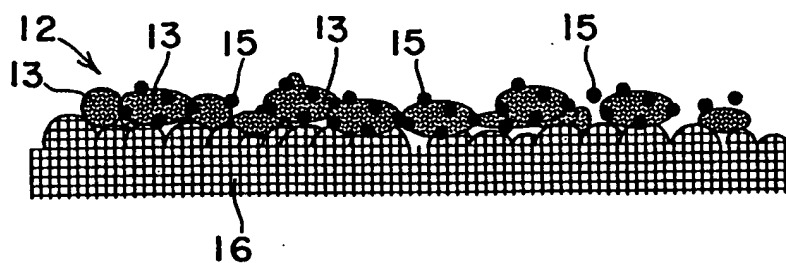
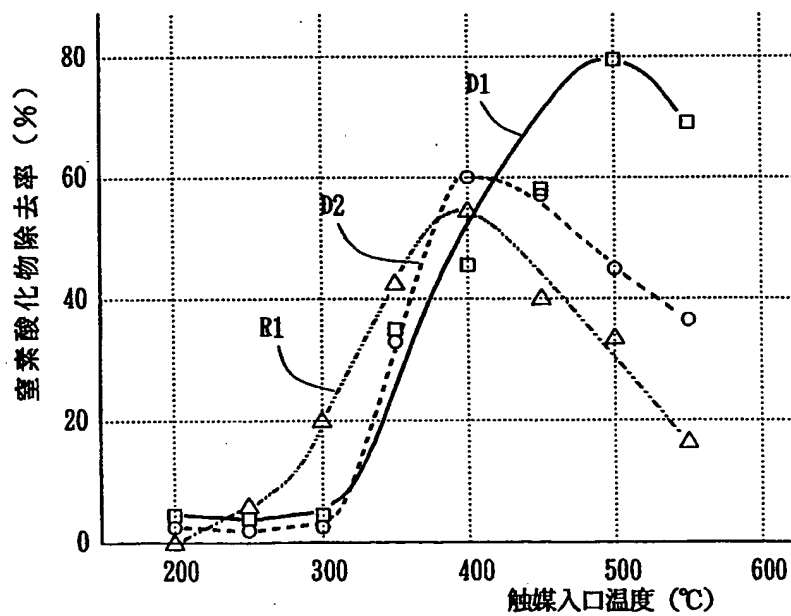


図2





2/7

図3

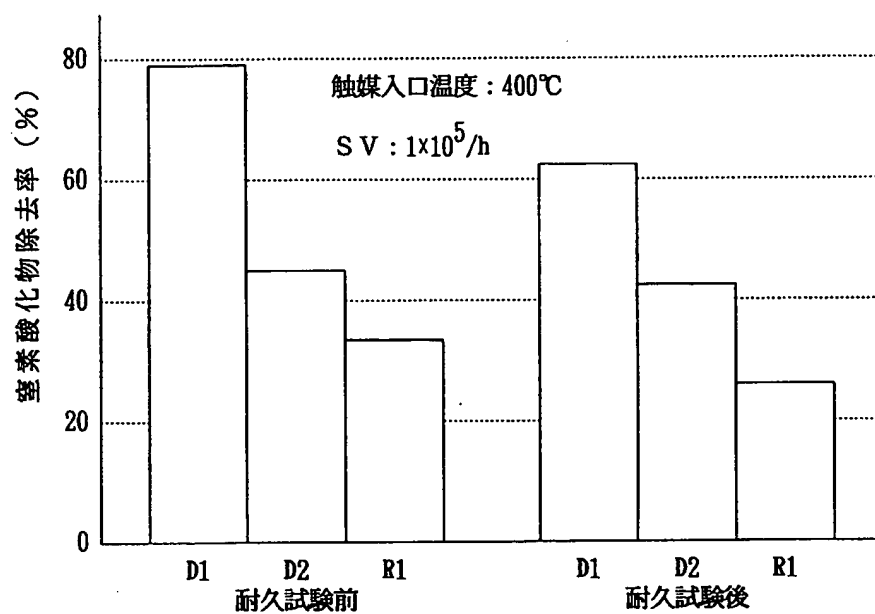


図4

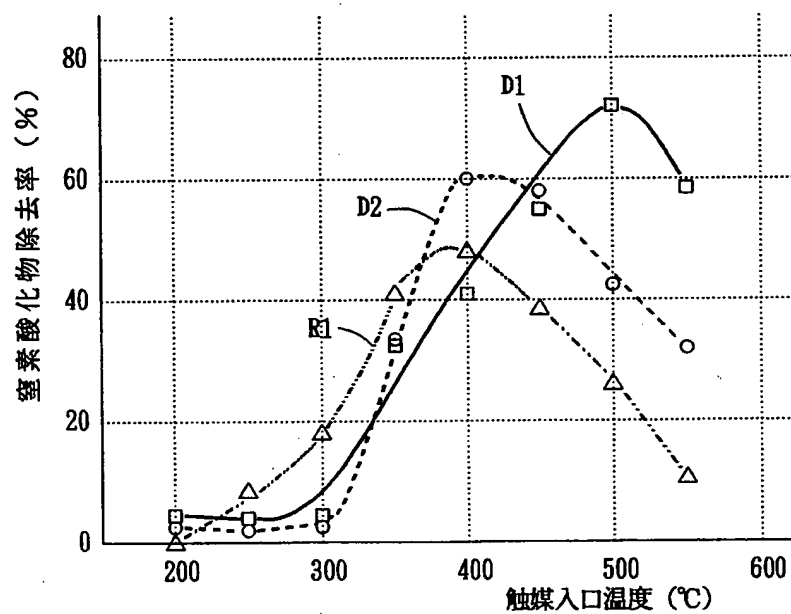


図5

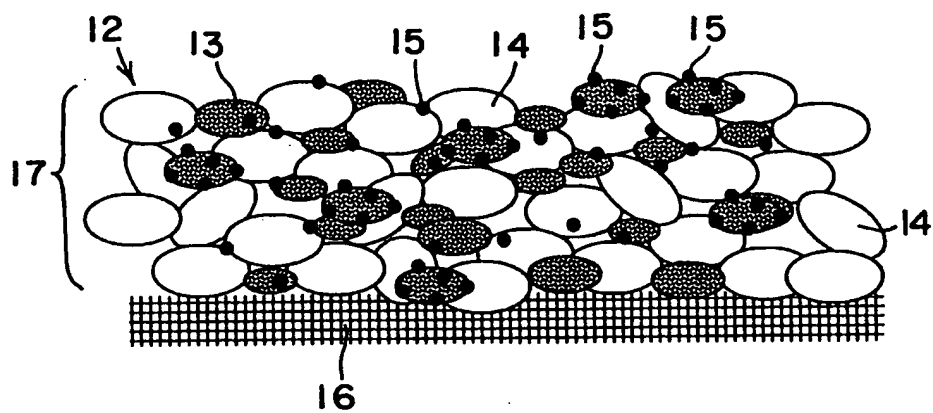


図6

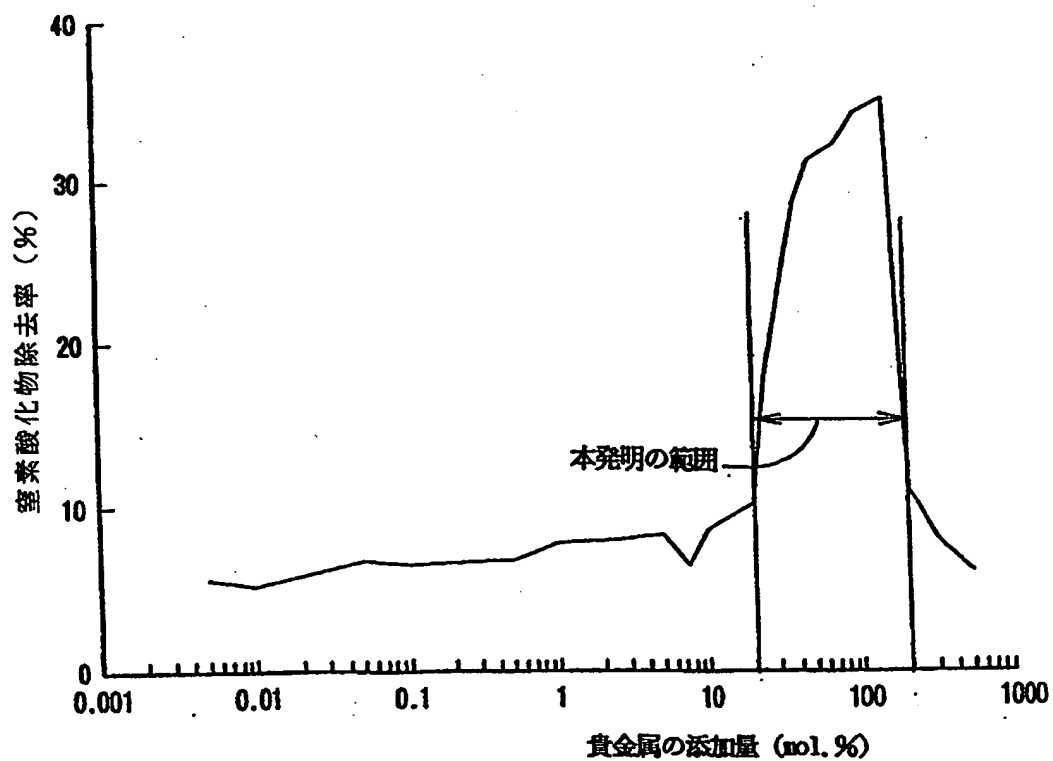


図7

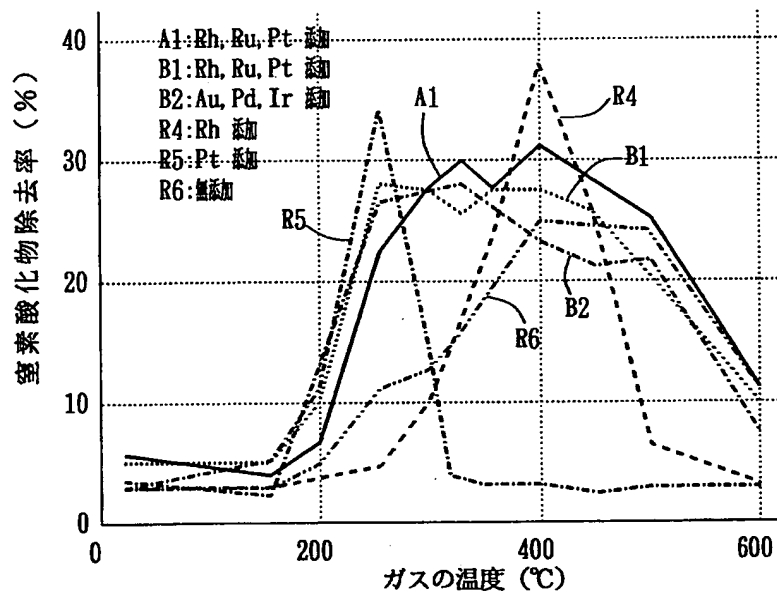


図8

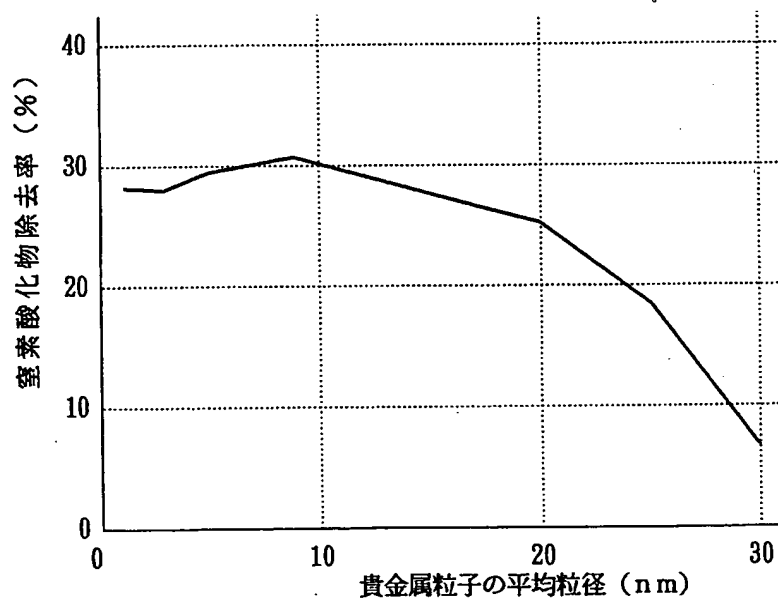


図9

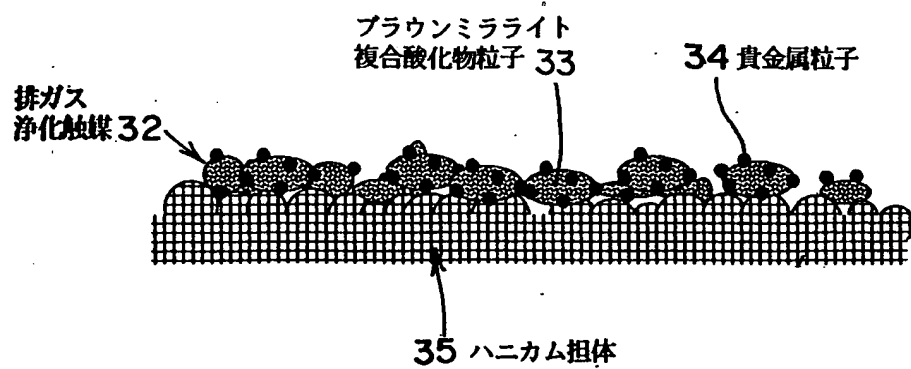


図10

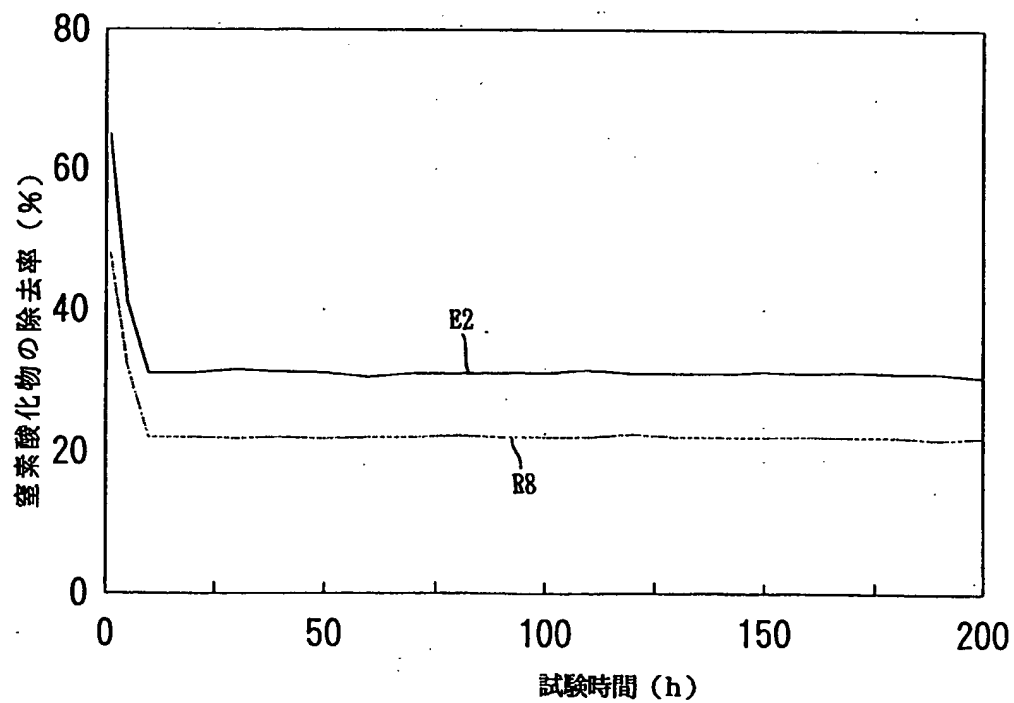


図11

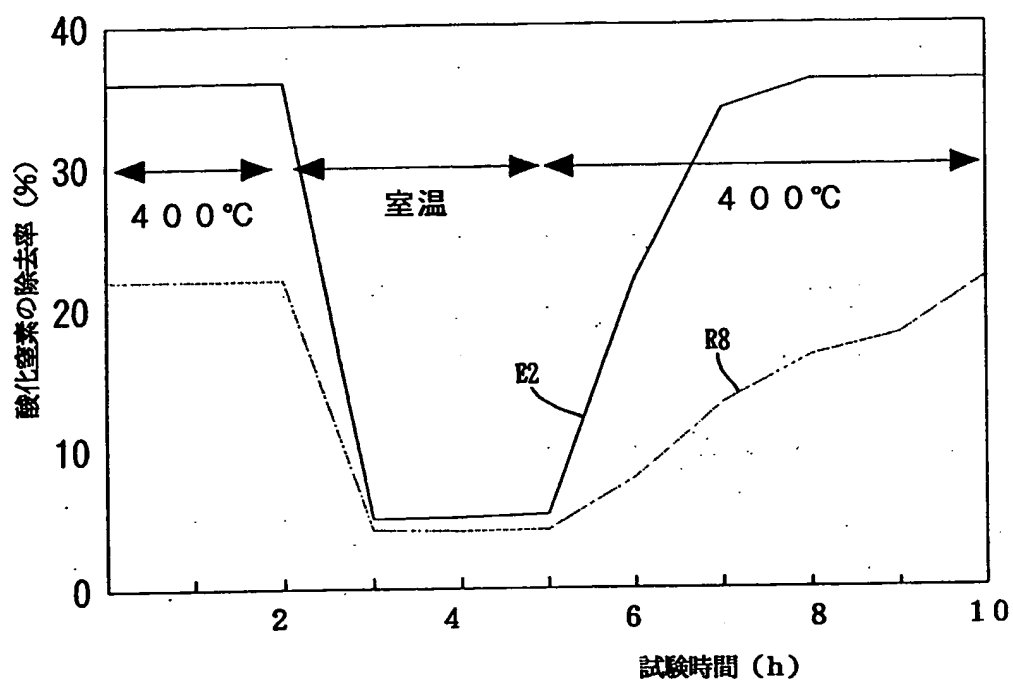


図12

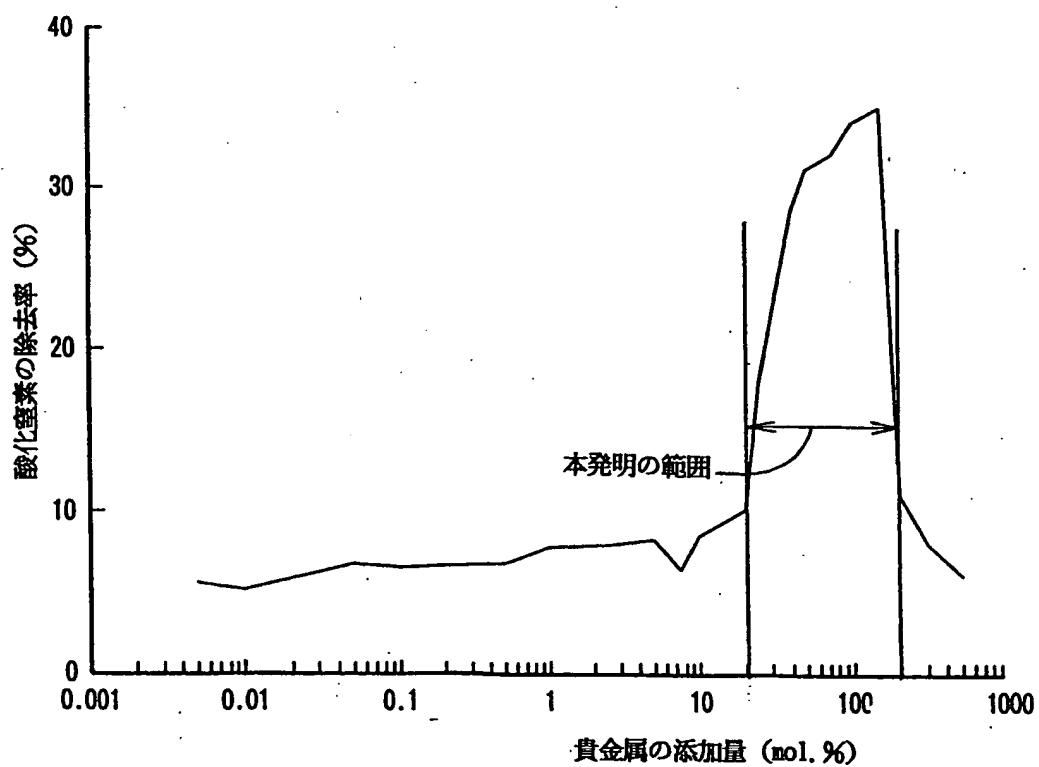


図13

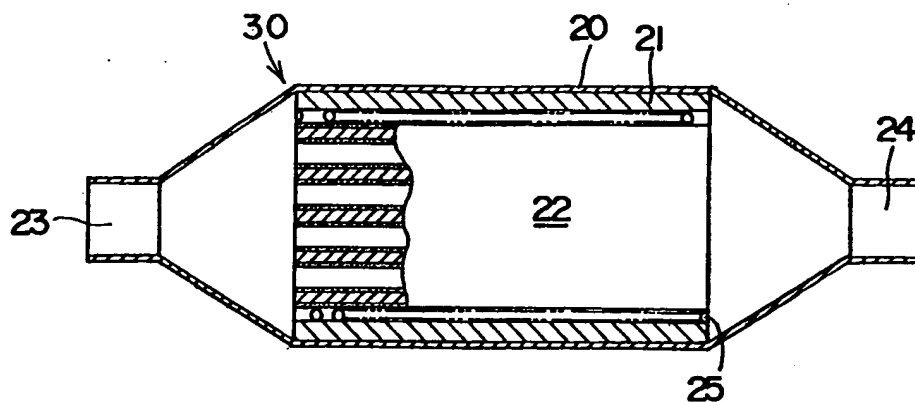


図14

